



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

|   |   |  |
|---|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :<br><b>A61K 7/13, 7/06</b>   | <b>A1</b>   | (11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/37278</b><br><br>(43) Date de publication internationale: 29 juillet 1999 (29.07.99) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00114</p> <p>(22) Date de dépôt international: 20 janvier 1999 (20.01.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:<br/>98/00738 23 janvier 1998 (23.01.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): EUGENE PERMA [FR/FR]; 6, rue d'Athènes, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et<br/>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): YAKER, Myriam [FR/FR]; 9, rue d'Auerstaedt, F-91600 Savigny sur Orge (FR). LASCAR, Guy [FR/FR]; 11, square des Saules, F-77240 Cesson la Forêt (FR).</p> <p>(74) Mandataire: PHELIP, Bruno; Cabinet Harlé &amp; Phélip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).</p>  | <p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b><br/><i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p> |  |
| <p>(54) Title: AMMONIA-FREE COMPOSITION FOR DYEING KERATINOUS FIBRES</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION POUR LA COLORATION DE FIBRES KERATINIQUES DEPOURVUE D'AMMONIAQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns an ammonia-free composition for dyeing keratinous fibres, comprising an oxidant compound, colouring agent precursors and a non-volatile odourless alkalizing agent characterised in that it further comprises: a quaternized copolymer of dimethyldiallyl ammonium and acrylic acid; a quaternized silicone; an acrylic-itaconic copolymer esterified with one or several fatty alcohol's, optionally polyoxyethylenated.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composition pour la coloration de fibres kératiniques, dépourvue d'ammoniaque, comprenant un composé oxydant, des précurseurs de colorants et un agent alcalinisant non volatil et inodore caractérisée en ce qu'elle comprend en outre: un copolymère quaternisé de diméthylallyl ammonium et d'acide acrylique, une silicone quaternisée, un copolymère acrylique-itaconique estérifié par un ou plusieurs alcools gras, éventuellement polyoxyéthylénés.</p> |   |  |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | IS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

« Composition pour la coloration de fibres  
kératiniques dépourvue d'ammoniaque »

5           La présente invention est relative à une composition dépourvue d'ammoniaque pour la coloration de fibres kératiniques.

Elle est en outre relative à un procédé de coloration de ces fibres, et en particulier des fibres capillaires.

10           Les seuls procédés de colorations capillaires capables de couvrir parfaitement et durablement les cheveux sont les procédés de coloration par oxydation qui aboutissent à des colorations dites colorations permanentes.

15           Au cours de la réaction d'oxydation mise en oeuvre dans ces procédés, les précurseurs de colorants qui sont des composés aromatiques appartenant aux familles des diamines, aminophénols (ou aminonaphtols) et phénols (ou naphtols) sont oxydés en présence de peroxyde d'hydrogène et d'une base alcaline préférentiellement l'ammoniaque.

20           Dans une première étape, ces précurseurs se transforment en radicaux intermédiaires très réactifs qui se couplent entre eux pour former, au cours de la deuxième étape de condensation oxydative, des polymères colorés pouvant se fixer solidement dans la fibre kératinique.

25           Jusqu'à ces dernières années, la coloration permanente était effectuée dans des conditions alcalines oxydantes extrêmes, c'est-à-dire avec des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène (généralement 3%) dans le mélange final et en présence d'une base forte comme l'ammoniaque pour alcaliniser le milieu (pH proche de 11).

30           Dans ce type de réaction, le peroxyde d'hydrogène a deux fonctions: décolorer les pigments en place afin d'éviter les variations de teinture résultant de la couleur initiale du cheveu, et déclencher le processus oxydatif des colorants.

L'ammoniaque facilite la dissolution des colorants, et par alcalinisation du milieu, favorise l'action décolorante du peroxyde en participant à la libération de l'oxygène actif.

5 En tant que base forte, l'ammoniaque agit aussi sur le gonflement de la fibre en provoquant l'ouverture des écailles. Elle facilite ainsi la pénétration des précurseurs de colorants et assure une répartition homogène des pigments jusqu'au coeur de la fibre.

Cette technique de coloration permanente a toujours donné d'excellents résultats, tant en ce qui concerne la couverture des cheveux  
10 blancs (proche de 100%), la gamme des nuances offertes, et la résistance au lavage de la coloration obtenue. En effet, ce type de coloration qui modifie irréversiblement la pigmentation du cheveu, résiste très bien aux shampooings successifs.

Malgré ses bonnes performances, cette technique présente  
15 plusieurs inconvénients, principalement en raison de ses conditions alcalines oxydantes extrêmes.

En usage répété et fréquent, elle peut provoquer des dégradations physico-chimiques sur la fibre et irriter les cuirs chevelus sensibles. A la longue, les cheveux peuvent devenir secs et rêches au  
20 toucher, et perdre leur souplesse et leur brillance naturelle.

Les applications doivent être renouvelées en raison de la croissance des fibres dans leur teinte naturelle d'origine qui provoque une démarcation inesthétique avec les longueurs colorées. Cette apparition des bases des cheveux, ou racines, non colorées est souvent  
25 très disgracieuse et impose des applications d'ajustement fréquentes.

L'ammoniaque est une base forte très volatile qui dégage une odeur désagréable et suffocante au moment de la préparation du produit et pendant l'application. En outre, à l'échelle industrielle, l'évaporation de l'ammoniaque pose des problèmes pour conserver une alcalinité  
30 constante pendant la fabrication du produit.

C'est pourquoi, ces dernières années, de nouvelles compositions de colorations d'oxydation dites « ton sur ton » ou quasi-permanentes, non éclaircissantes, sont apparues sur le marché. Ces nouveaux types de coloration font intervenir les mêmes précurseurs de colorants que la coloration d'oxydation traditionnelle, mais bien souvent l'ammoniaque est remplacée par la monoéthanolamine ou l'aminométhylpropanol, et la teneur en peroxyde de l'oxydant est diminuée approximativement de moitié,

Ces colorations visent les jeunes femmes âgées de 25 à 40 ans qui ont un faible pourcentage de cheveux blancs, veulent des nuances naturelles ou « modes » couvrant en transparence leur teinte d'origine, sans qu'apparaissent des racines non colorées et sans dégrader leur chevelure. Ces nouvelles formules sont en effet très attractives pour ce type de clientèle qui ne souhaite pas la coloration permanente irréversible.

Toutefois, ces colorations douces aux qualités très séduisantes n'offrent pas l'efficacité coloristique des colorations classiques à l'ammoniaque, en particulier au niveau de la couverture des cheveux blancs et de la résistance aux shampooings. Les bases alcalines choisies font moins gonfler le cheveu que l'ammoniaque et les entités colorantes se localisent surtout dans la cuticule et la périphérie du cortex, plus rarement au coeur de la fibre. Cette pénétration différente des colorants dans la fibre résulte en des colorations qui couvrent les cheveux blancs à 50% et qui résistent à une dizaine de lavages. Etant non éclaircissantes, elles ne peuvent s'utiliser qu'en coloration ton sur ton pour raviver une couleur naturelle, la foncer ou lui apporter des reflets.

Des copolymères acrylique-itaconique sont utilisés, à des concentrations importantes, comme épaississants dans des compositions de colorations. Le copolymère acrylique-chlorure de diméthyl diallyl ammonium est utilisé dans des formulations de

shampooing. Néanmoins, on ne connaît pas de compositions contenant ces deux composés.

Il ressort donc de l'état de la technique qu'il n'existait pas de procédé de coloration capillaire efficace, couvrante et résistante et  
5 n'apportant pas de désagrément lors de l'utilisation.

La demanderesse a montré qu'il était possible d'obtenir une telle coloration grâce à l'utilisation dans les compositions de coloration d'un complexe ternaire.

La présente invention a donc pour objet une composition pour  
10 la coloration de fibres kératiniques, et en particulier des cheveux, dépourvue d'ammoniaque, comprenant un composé oxydant, des précurseurs de colorants et un agent alcalinisant non volatil et inodore, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre:

- un copolymère quaternisé de diméthylallyl ammonium et  
15 d'acide acrylique appelé ci-dessous polymère quaternisé,
- une silicone quaternisée, et
- un copolymère acrylique-itaconique estérifié par un ou plusieurs alcools gras, éventuellement polyoxyéthylénés.

De manière avantageuse, le copolymère quaternisé, la silicone  
20 quaternisée et le copolymère acrylique-itaconique forment un complexe au sein de la composition. Ce complexe ternaire constitue en lui-même un objet de la présente invention.

Le copolymère quaternisé de diméthylallylammonium et d'acide acrylique peut correspondre à la formule I en annexe, dans  
25 laquelle x peut être compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 100, et y et z peuvent être compris indépendamment entre 0 et 1000, de préférence entre 0 et 100.

Sauf indication contraire, toutes les quantités des constituants de la composition sont exprimées en pourcentage en poids.

30 Le polymère quaternisé est préférentiellement un polyquaternium, tel qu'un polyquaternium-22 ou un polyquaternium-39.

Ces composés peuvent être présents à des concentrations comprises entre 0,1 et 1,5% en poids de la composition. Avantageusement, une composition selon la présente invention comprendra de 0,5 à 1% en poids de polyquaternium-22.

5           La silicone quaternisée peut être un polydiméthylsiloxane polyquaternisé répondant à la formule II en annexe, dans laquelle  $R_1$  représente un groupement alkyle en  $C_6$  à  $C_{20}$  et  $n$  est compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 100, tel qu'un polydiméthylsiloxane diquaternisé. Avantageusement le groupe  $R_1$  représente un ou des  
10 groupements alkyle dérivés de l'huile de noix de coco. Ces silicones quaternisées peuvent constituer de 0,02 à 0,5% en poids de la composition et préférentiellement de 0,05 à 0,25% en poids.

Avantageusement, le copolymère acrylique-itaconique est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_6$  à  $C_{20}$ , dont l'un au  
15 moins est polyoxyéthyléné, et répond à la formule générale III, en annexe, dans laquelle  $R_2$  et  $R'_2$  représentent des groupes alkyle,  $x'$ ,  $y'$  et  $z'$  sont des nombres entiers compris entre 1 et 1000 et de préférence entre 1 et 100, et  $n'$  est compris entre 1 et 100, de préférence entre 10 et 30, et encore plus préférentiellement est 20.

20           Préférentiellement  $R_2$  représente un ester d'acide acrylique et/ou méthacrylique, en particulier un ester éthylique, butylique ou méthylique et  $R'_2$  un radical stéarylique ou cétylique.

De tels copolymères présentent avantageusement un poids moléculaire compris entre  $10^5$  et  $10^7$ , et préférentiellement proche de  
25  $10^6$ .

La concentration en copolymère acrylique-itaconique peut être comprise entre environ 0,1 et 10% en poids de la composition. De préférence, un tel copolymère est constitué par un mélange de copolymères acrylate-steareth-20 ou ceteth-20-itaconates, compris dans  
30 des quantités de 0,3 à 4% en poids de la composition.

Ainsi, la composition selon la présente invention peut contenir de 0,2 à 12% en poids, et préférentiellement de 0,8 à 5% en poids du complexe ternaire formé par les trois composés identifiés ci-dessus.

Avantageusement, les trois composants du complexe sont  
5 compris dans des quantités permettant d'obtenir un effet synergique. Ces quantités correspondent aux gammes préférentielles indiquées ci-dessus.

De manière particulièrement avantageuse, la composition selon la présente invention comprend au moins:

- 10 - entre environ 0,1 et 1,5% en poids d'un copolymère quaternisé,
- entre environ 0,02 et 0,5% en poids d'une silicone quaternisée,
- entre environ 0,1 et 10% en poids d'un copolymère acrylique-  
15 itaconique,
- entre environ 0,75% et 6% en poids d'un composé oxydant,
- entre 0,5% et 10% en poids de précurseurs de colorant, et
- une quantité d'un agent alcalinisant suffisante pour atteindre un pH compris entre environ 7 et 11.

20 La composition selon l'invention peut en outre comprendre entre 2 et 30% , et avantageusement entre 10 et 25% en poids d'un alcool ou d'un mélange d'alcools préférentiellement en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub>, tel que l'éthanol, le propanol ou l'isopropanol.

Les précurseurs de colorants comprennent les bases et les  
25 coupleurs.

Les bases ou intermédiaires primaires peuvent être des amines aromatiques, des diaminophénols et des aminophénols dont les groupements NH<sub>2</sub> et OH sont en position ortho ou para les uns par rapport aux autres. Ils sont responsables de la nuance profonde et  
30 peuvent se coupler sur eux-mêmes pour former des pigments très colorés.



Ils peuvent être notamment la para-phénylènediamine (pPD), l'ortho-aminophénol (oAP), le para-méthylaminophénol (pMAP), le para-aminophénol (pAP), la para-toluylènediamine (pTD) et/ou la N-phénylpara-phénylènediamine (NpPD).

5 Les coupleurs ou modificateurs peuvent être des méta-diamines, des métaaminophénols, des polyphénols ou des naphthols. Pris isolément ou en couplage entre eux, ils ne donnent qu'une très faible coloration; en couplage avec une base, ils modifient la nuance.

Ils peuvent être notamment le méta-aminophénol (mAP), le  
10 résorcinol (R), le 1-naphtol (1-N), la méta-phénylènediamine (mPD), le para-aminoorthocrésol (pAOC), l'hydroquinone (Hq), le 1,5-dihydroxynaphtalène (1.5 DHN) et/ou le 2,7-dihydroxynaphtalène (2.7 DHN).

La formulation globale doit être adaptée au résultat coloristique  
15 désiré. On utilise le plus souvent une pluralité d'associations base-coupleur.

Il est aussi possible d'obtenir des nuances très claires (platine) en augmentant la concentration en peroxyde et en agent alcalinisant, en fonction de la nuance d'origine.

20 Les quantités totales de ces molécules sont comprises dans une gamme allant de 0,5% à 10% en poids de la composition et sont avantageusement de l'ordre de 2% environ.

De manière préférentielle, la composition renferme de 1 à 30% en poids d'un agent alcalinisant qui peut être notamment, l'amino  
25 méthylpropanol, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, ou leurs mélanges, et de manière préférentielle, de 5 à 20% de monoéthanolamine.

La composition peut en outre contenir différents adjuvants usuels des colorations d'oxydation. Ces adjuvants peuvent être des  
30 amines grasses naturelles ou synthétiques, oxyéthylénées ou polyglycérolées; des alcools gras naturels ou synthétiques, oxyéthylénés

ou polyglycérolés; des tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques ou amphotères; des solvants, des agents séquestrants et des parfums.

Les amines grasses oxyéthylénées utilisées peuvent être des amines tertiaires constituées d'un groupe alkyle dérivé d'acides gras possédant de 12 à 18 atomes de carbone, et de deux groupes polyoxyéthylénés reliés à l'atome d'azote. Ces amines grasses peuvent être utilisées à des concentrations de 5 à 20% et de préférence de 10 à 20%.

Les alcools gras naturels ou synthétiques, oxyéthylénés ou polyglycérolés utilisés peuvent être l'alcool oléique, laurique, myristique, cétyle ou stéarylique. Ces alcools gras peuvent être utilisés à des concentrations de 1 à 25%, et de préférence de 3 à 15%.

Les tensio-actifs utilisés peuvent être des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères. Ils peuvent être utilisés à des concentrations de 2 à 20%, et de préférence de 5 à 15%.

Les solvants utilisables seuls ou en mélange peuvent être l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique et les glycols tels que le propylène glycol, le diéthylène glycol, le butyl glycol, l'hexylène glycol et le diéthylène glycol monoéthyléther. Ils peuvent être utilisés à des concentrations de 5 à 30%, et de préférence de 10 à 20%.

Le pH de la composition peut être compris entre 7 et 11 et de préférence entre 8,5 et 10,5.

La composition pour coloration selon l'invention est classiquement obtenue par addition d'un oxydant au reste des composants dans un rapport pondéral de 1:1. L'oxydant peut être notamment une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration comprise entre 1,5 et 12%, préférentiellement entre 6 et 9%, auquel cas la concentration finale dans la composition est comprise entre 0,75 et 6%, et préférentiellement entre 3 et 4,5%.

Cette composition permet, malgré l'absence d'ammoniaque, de colorer les cheveux avec une couverture et une solidité supérieures à celles des compositions déjà connues. Elle permet d'allier la douceur et le confort d'une coloration sans ammoniaque et d'obtenir des résultats coloristiques comparables à ceux d'une coloration permanente à l'ammoniaque.

Ainsi, cette composition évite les inconvénients liés à la présence d'ammoniaque et permet de couvrir parfaitement et durablement les cheveux blancs. Les colorations couvrent les cheveux blancs à un taux proche de 100%, sans surcharge sur les zones sensibilisées et montrent une très bonne stabilité aux lavages. La composition selon l'invention permet d'obtenir des nuances naturelles. Les reflets sont plus intenses le jour de la coloration et ne perdent pas leur éclat au fur et à mesure des shampooings.

Une hypothèse pouvant être formulée, sans pour autant que le déposant y soit lié, est que le complexe formé améliore la fixation solide des colorants dans la fibre. En outre, les composés à caractère cationique rentrant dans cette composition auraient un rôle protecteur pendant la réaction oxydative et de conditionneur de la surface des fibres.

Protégés par cette composition, les cheveux gardent après la coloration un toucher doux et soyeux. Ils conservent la souplesse, la fermeté, l'élasticité et la brillance d'un cheveu sain. La composition facilite en outre le démêlage et le coiffage des cheveux après traitement.

Elle est de plus dépourvue d'agressivité vis-à-vis du cuir chevelu de la majorité des individus traités.

La composition selon la présente invention peut être sous la forme d'un liquide, d'un gel, d'un liquide gélifiable ou d'une crème.

Toutefois, les compositions gélifiables sont préférées pour leur facilité d'application et la luminosité des nuances obtenues.

Les liquides gélifiables peuvent être préparés, soit à partir de composés non ioniques polyoxyéthylénés ou polyglycérolés et de solvants, soit à partir de savons d'acides gras liquides et de solvants.

Un autre avantage de la composition selon la présente invention réside dans la possibilité d'éviter l'emploi d'alkylphénols polyoxyéthylénés dans le support pour former un gel par dilution. Ces composés gélifiants, autrefois largement utilisés dans ce type de compositions, sont aujourd'hui considérés comme très peu biodégradables et toxiques pour la vie aquatique. Ils auraient une activité de type hormonal (hormone-like) pouvant perturber le développement de la faune des rivières et ils sont aujourd'hui menacés d'interdiction.

Par mélange du support de colorants avec la solution oxydante contenant le peroxyde d'hydrogène dans des rapports de dilution définis, on obtient un gel aisément applicable sur la chevelure.

La composition objet de la présente invention peut être fabriquée par mélange, d'une manière connue de l'homme du métier, des différents constituants qu'elle comprend.

Elle est préférentiellement préparée par mélange d'une solution alcoolique comprenant au moins:

- une silicone quaternisée,
  - un copolymère quaternisé de diméthyldiallylammonium et d'acide acrylique,
  - des précurseurs de colorants, et
  - un agent alcalinisant,
- avec une solution comprenant au moins:
- un copolymère acrylique-itaconique,
- et
- un agent oxydant.

Ces solutions constituent en elles-mêmes des objets de la présente demande.

La composition selon la présente invention peut être mise en oeuvre dans un procédé de coloration des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux, comprenant les étapes suivantes:

- application sur lesdites fibres de la composition, pendant une
- 5 durée permettant d'obtenir la coloration recherchée, et
- rinçage et séchage des fibres.

La présente invention est illustrée sans pour autant être limitée par les exemples qui suivent.

10 **EXEMPLE 1:**

**Préparation d'un gel de coloration capillaire de nuance naturelle châtain.**

On mélange, en parts égales, dans un bol non métallique ou un flacon applicateur les compositions A et B suivantes.

- 15 Dans ces compositions les fournisseurs des produits, ainsi éventuellement que les noms sous lesquels ils sont commercialisés sont indiqués entre parenthèses.

**Composition A. support gélifiable de formule (% en poids):**

- |    |  |       |
|----|--|-------|
| 20 | - copolymère acrylique-chlorure de diméthyl diallyl ammonium (MERQUAT 280 - Calgon- Chemviron) | 0,8%  |
|    | - polydiméthyl siloxane diquaternaire (ABIL QUAT 3272 Goldschmidt)                             | 0,1%  |
|    | - éthanol  | 14,4% |
| 25 | - amine oléo-stéarique à 2 moles d'oxyde d'éthylène (ETHOMEEN TO12 - Akzo)                     | 14,0% |
|    | - monoéthanolamine (BP Chimie)   | 11,5% |
|    | - coco amido bétaine (DEHYTON K COS - HENKEL)  | 12,0% |
|    | - oléine blanche bidistillée (Stéarinerie DUBOIS)  | 8,0%  |
| 30 | - sel sodique de l'acide diéthylènetriamine penta-   |       |

|    |  |          |
|----|--|----------|
|    | méthylphosphonique (MASQUOL P550 Na - Protex)                          | 1,0%     |
|    | - éther méthylique de propylène glycol<br>(DOWANOL PM - Dow Chemicals) | 5,0%     |
|    | - bisulfite de sodium 35% (Ducancel)                                   | 1,5%     |
| 5  | - colorants (Lowenstein)   |          |
|    | - para phénylènediamine  | 1,5%     |
|    | - para aminophénol   | 0,25%    |
|    | - hydroquinone   | 0,15%    |
|    | - résorcinol   | 0,35%    |
| 10 | - méta aminophénol   | 0,06%    |
|    | - méta phénylènediamine  | 0,035%   |
|    | - para amino ortho crésol  | 0,0015%  |
|    | - 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone                                       | 0,2%     |
|    | - parfum   | 0,5%     |
| 15 | - eau déminéralisée  | qsp 100% |

**Composition B. solution oxydante 20 volumes, de formule (% en poids):**

|    |   |          |
|----|---|----------|
| 20 | - pyrophosphate de sodium (Rhône Poulenc)                         | 0,01%    |
|    | - stannate de sodium (Rhône Poulenc)                              | 0,02%    |
|    | - sel sodique de l'acide pentétique<br>(MASQUOL DTPA liq. Protex) | 0,15%    |
|    | - acrylate/steareth-20 itaconate 30%                              |          |
| 25 | (STRUCTURE 2001. National Starch)                                 | 0,40%    |
|    | - acrylate/ceteth-20 itaconate 30%                                |          |
|    | (STRUCTURE 3001. National Starch)                                 | 0,92%    |
|    | - eau oxygénée 50% (Chemoxal)                                     | 12,0%    |
|    | - acide orthophosphorique 85% (Ducancel)                          | 0,1%     |
| 30 | - eau déminéralisée   | qsp 100% |

On applique au pinceau le gel obtenu sur la chevelure et on le laisse sur les cheveux durant environ 30 mn. On rince.

Les cheveux humides se démêlent aisément, leur toucher est doux et glissant. Il n'y a pas d'odeur résiduelle désagréable. Après séchage, les cheveux sont brillants, facilement démêlables, souples et fermes pour le coiffage. Ils ont un toucher très doux et soyeux. La nuance châtain est intense, lumineuse et homogène. Elle ne dégorge pas lors des shampooings ultérieurs et garde son éclat du premier jour.

10 **EXEMPLE 2:**

**Préparation d'un gel de coloration capillaire de nuance naturelle blonde.**

On mélange, en parts égales, dans un bol non métallique ou un flacon applicateur.

15

**Composition A. support gélifiable de formule (% en poids):**

|    |  |       |
|----|--|-------|
|    | - copolymère acrylique-chlorure de diméthyl diallyl ammonium         | 0,8%  |
| 20 | - polydiméthyl siloxane diquaternaire                                | 0,1%  |
|    | - éthanol  | 14,4% |
|    | - amine oléo-stéarique à 2 moles d'oxyde d'éthylène                  | 14,0% |
|    | - monoéthanolamine   | 12,0% |
|    | - coco amido bétaine   | 12,0% |
| 25 | - oléine blanche bidistillée   | 8,0%  |
|    | - sel sodique de l'acide diéthylènetriamine penta-méthylphosphonique | 1,0%  |
|    | - éther éthylique de propylène glycol                                | 5,0%  |
|    | - bisulfite de sodium 35%  | 1,5%  |
| 30 | - para phénylènediamine  | 0,48% |

|   |                                     |          |
|---|-------------------------------------|----------|
|   | - para aminophénol                  | 0,35%    |
|   | - hydroquinone                      | 0,10%    |
|   | - résorcinol                        | 0,40%    |
|   | - méta aminophénol                  | 0,10%    |
| 5 | - méta phénylènediamine             | 0,02%    |
|   | - dihydroxy éthylamino nitrobenzène | 0,01%    |
|   | - 1-phényl-3-méthyl 5-pyrazolone    | 0,5%     |
|   | - parfum                            | 0,5%     |
|   | - eau déminéralisée                 | qsp 100% |

10

**Composition B. identique à l'exemple 1**

On applique au pinceau le gel obtenu sur la chevelure et on laisse poser environ 30 mn. Le produit ne dégage pas d'odeur désagréable. On rince. Les cheveux humides se démêlent aisément, leur  
15 toucher est doux. Après séchage, les cheveux sont brillants, facilement démêlables, souples et toniques pour le coiffage. Ils ont un toucher soyeux et glissant. La nuance blonde est chaude et lumineuse. Elle conserve son éclat après les shampooings successifs.

20

**EXEMPLE 3:****Comparaison de la composition selon l'invention et d'une composition de l'état de la technique.**

La couverture des cheveux blancs par la composition de nuance châtain renfermant le complexe acrylo-cationique selon  
25 l'exemple 1 est comparée à la couverture par une composition similaire mais ne contenant pas ledit complexe. Elle est quantifiée par analyse d'images sur des coupes transversales de mèches renfermant 80% de cheveux blancs, ayant subi la coloration puis six shampooings (sh)  
30 successifs. Les coupes transversales de quelques dizaines de µm



d'épaisseur sont réalisées sur microtome après inclusion d'environ 80 cheveux colorés dans une résine polystyrène.

Les observations de ces coupes fines sont faites au microscope photonique à faible grossissement. L'image des coupes de cheveux est numérisée et les couleurs sont converties en niveaux de gris. L'intensité  
5 moyenne de la coloration de chaque coupe de cheveu est mesurée grâce au logiciel SigmaScan-Image (Jandel) et des classes d'intensités de coloration sont regroupées. Les résultats sont exprimés en fréquences relatives (% de cheveux) pour chaque classe d'intensité  
10 moyenne (exprimée en niveau de gris). Des mesures réalisées sur mèches de cheveux naturels renfermant 80% de cheveux blancs servent de référence. La somme des % des cheveux appartenant aux classes de faibles intensités de coloration (classes 5 à 10), pondérée par les valeurs obtenues sur cheveux témoins, donne le % de cheveux blancs encore  
15 apparents après la coloration et permet ainsi de calculer le % de couverture des cheveux blancs.

Ces résultats figurent dans le tableau 1.

**TABLEAU 1**

| Classe d'intensité de coloration | Fréquences relatives (% des cheveux) |            |               |            |        |
|----------------------------------|--------------------------------------|------------|---------------|------------|--------|
|                                  | sans complexe                        |            | avec complexe |            | témoin |
|                                  | avant sh.                            | après 6 sh | avant sh      | après 6 sh |        |
| 1                                | 17                                   | 19         | 32            | 22         | 3      |
| 2                                | 12                                   | 17         | 21            | 20         | 10     |
| 3                                | 28                                   | 8          | 28            | 28         | 5      |
| 4                                | 26                                   | 33         | 17            | 20         | 3      |
| 5                                | 18                                   | 19         | 1             | 9          | 2      |
| 6                                | 0                                    | 4          | 0             | 0          | 3      |
| 7                                | 0                                    | 0          | 1             | 0          | 8      |
| 8                                | 0                                    | 0          | 0             | 0          | 23     |
| 9                                | 0                                    | 0          | 0             | 0          | 22     |
| 10                               | 0                                    | 0          | 0             | 0          | 22     |
| Classes 5 à 10                   | 18                                   | 23         | 3             | 9          | 80     |
| Couverture des cheveux blancs    | 78%                                  | 71%        | 96%           | 88%        | 0%     |

La composition colorante renfermant le complexe couvre 96% des cheveux blancs avant shampooinage contre 78% pour la composition sans complexe, soit un gain d'efficacité de 18%. Après six shampooinings (sh) la composition avec complexe couvre encore 88% des cheveux blancs contre 71% pour la composition sans complexe. Ces résultats démontrent un gain d'efficacité durable pour la couverture des cheveux blancs de 17% grâce au complexe acrylo-cationique.

**EXEMPLE 4:**

**Résistance aux shampooinings de la coloration selon l'invention.**

10

La résistance de la coloration aux shampooinings successifs est quantifiée par mesure du % de lumière réfléchie (luminance) sur des tissus de laine ayant subi une coloration de nuance châtain à l'aide d'une composition renfermant ou ne renfermant pas le complexe acrylo-cationique en solution alcoolique. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CR 210 (coordonnées x, y, Y) sur tissus de laine après coloration suivie de quatre shampooinings successifs avec un shampooining spécifique des cheveux colorés en solution aqueuse à 10%.

L'augmentation des valeurs de luminance (moyenne de trois mesures de Y par série) permet de quantifier l'élimination de la coloration par les shampooinings successifs.

Les résultats figurent dans le tableau 2.

**TABLEAU 2**

|                  | Luminance (Y) |      | % de perte<br>d'intensité |
|------------------|---------------|------|---------------------------|
|                  | 0 sh          | 4 sh |                           |
| sans<br>complexe | 10,91         | 12   | 10%                       |
| avec complexe    | 8,84          | 9,1  | 3%                        |

25

Après quatre shampoings, les tissus de laine colorés par la composition ne renfermant pas le complexe acrylo-cationique montrent une perte d'intensité de coloration de 10% contre 3% seulement pour les tissus colorés avec la composition selon l'invention renfermant le complexe. La présence du complexe améliore donc la résistance de la coloration au lavage de 60%.

#### **EXEMPLE 5:**

##### **Effet protecteur du complexe**

10

L'effet protecteur du complexe acrylo-cationique est quantifié par la mesure des propriétés mécaniques (module d'élasticité) des cheveux après coloration à l'aide d'une composition renfermant ou ne renfermant pas le complexe acrylo-cationique en solution alcoolique. Sur machine de traction LLOYD LRX reliée à un ordinateur, le module d'élasticité d'une mèche est obtenu en mesurant la pente de la courbe force/allongement (en N/% allongement). Le rapport des deux modules mesurés en présence et en absence du complexe permet d'évaluer son effet sur les propriétés mécaniques des cheveux.

20

Les résultats figurent dans le tableau 3.

**TABLEAU 3**

|                      | <b>Module (*)<br/>d'élasticité (N/%<br/>allongement)</b> | <b>Taux<br/>d'amélioration</b> |
|----------------------|--|--------------------------------|
| <b>avec complexe</b> | <b>0,68</b>  | <b>10%</b>                     |
| <b>sans complexe</b> | <b>0,61</b>  |                                |

(\*) les deux valeurs de module sont significativement différentes au risque 5%. L'ajout du complexe acrylo-cationique permet d'améliorer de 10% les propriétés élastiques des cheveux après coloration, ce qui démontre les propriétés protectrices de ce complexe.

En conclusion, la composition selon l'invention permet de colorer les cheveux avec des résultats très satisfaisants malgré l'absence d'ammoniaque. Elle offre les performances coloristiques d'une véritable teinture d'oxydation tout en apportant le confort et la douceur d'une coloration sans ammoniaque.

La présence du complexe acrylo-cationique favorise la prise des colorants, ce qui se traduit par une amélioration de la couverture des cheveux blancs et une meilleure solidité de la teinture aux lavages successifs. De plus, le caractère cationique du complexe lui confère une bonne substantivité vis-à-vis de la kératine, qui lui permet de protéger le cheveu pendant le traitement et de préserver ses propriétés mécaniques. Après la coloration, les cheveux sont souples, facilement démêlables et ont un toucher très doux. Les nuances sont lumineuses et conservent longtemps leur éclat au fur et à mesure des shampooings.

### REVENDEICATION

1. Composition pour la coloration de fibres kératiniques, dépourvue d'ammoniaque, comprenant un composé oxydant, des précurseurs de colorants et un agent alcalinisant non volatil et inodore  
5 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre:

- un copolymère quaternisé de diméthylallyl ammonium et d'acide acrylique,
- une silicone quaternisée,
- un copolymère acrylique-itaconique estérifié par un ou  
10 plusieurs alcools gras, éventuellement polyoxyéthylénés.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère quaternisé de diméthylallyl ammonium et d'acide acrylique, la silicone quaternisée et le copolymère acrylique-itaconique forment un complexe au sein de la composition.

15 3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le copolymère quaternisé de diméthylallyl ammonium et d'acide acrylique est le polyquaternium-22 ou le polyquaternium-39.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la silicone quaternisée est un  
20 polydiméthylsiloxane polyquaternisé.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que ledit polydiméthylsiloxane quaternisé est le polydiméthylsiloxane diquaternaire.

25 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère acrylique-itaconique est l'acrylate-stéareth-20 itaconate ou l'acrylate céteth-20 itaconate.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'agent oxydant est du peroxyde d'hydrogène.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'agent alcalinisant est l'aminométhylpropanol, la monoéthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le pH est compris entre 7 et 11.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins:

- entre environ 0,1 et 1,5% en poids d'un copolymère quaternisé de diméthyldiallyl ammonium et d'acide acrylique,
- 10       - entre environ 0,02 et 0,5% en poids d'une silicone quaternisée,
- entre environ 0,1 et 10% en poids d'un copolymère acrylique-itaconique,
- entre environ 0,75% et 6% en poids d'un composé oxydant,
- 15       - entre 0,5 et 10% en poids de précurseurs de colorants,
- une quantité d'un agent alcalinisant suffisante pour atteindre un pH compris entre environ 7 et 11.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient entre 2 et 30% en poids d'alcool ou de mélange d'alcools.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle est sous la forme d'un liquide, d'un gel, d'un liquide gélifiable ou d'une crème.

13. Complexe ternaire, susceptible d'être utilisé pour la coloration des fibres kératiniques, comprenant:

- 25       - un copolymère quaternisé de diméthyldiallyl ammonium et d'acide acrylique,
- une silicone quaternisée, et
- un copolymère acrylique-itaconique.

14. Solution alcoolique pour la fabrication de la composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins:

- une silicone quaternisée,
- 5       - un copolymère quaternisé de diméthylallyl ammonium et d'acide acrylique, et
- des précurseurs de colorants, et
- un agent alcalinisant.

15       15. Solution pour la fabrication d'une composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins:

- un copolymère acrylique-itaconique,
- un agent oxydant.

16. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on mélange les solutions selon les revendications 14 et 15.

17. Procédé de coloration des fibres kératiniques de préférence des cheveux, comprenant les étapes suivantes:

- application sur lesdites fibres d'une composition selon l'une
- 20       des revendications 1 à 12, pendant une durée permettant d'obtenir la coloration recherchée, et
- rinçage et séchage des fibres.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00114

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 A61K7/13 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | DE 195 27 121 A (HENKEL) 30 January 1997<br>see page 5, line 6-10<br>see page 5, line 37-38; claims 1,5,7<br>---             | 1-5,7-10              |
| X          | GB 2 188 948 A (L'OREAL) 14 October 1987<br>see page 3, line 21-43<br>see page 8, line 1-4; claims 1,2; examples 9-12<br>--- | 1-5,7-10              |
| A          | EP 0 593 038 A (COMBE INC.) 20 April 1994<br>see claims 1,7<br>-----   | 1,8                   |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 1999

Date of mailing of the international search report

25/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00114

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| DE 19527121 A                             | 30-01-1997          | WO 9704739 A<br>EP 0840593 A   | 13-02-1997<br>13-05-1998   |
| GB 2188948 A                              | 14-10-1987          | FR 2596985 A<br>BE 1004391 A<br>CA 1283862 A<br>CH 674460 A<br>DE 3712005 A<br>JP 62242609 A<br>US 5143518 A | 16-10-1987<br>17-11-1992<br>07-05-1991<br>15-06-1990<br>22-10-1987<br>23-10-1987<br>01-09-1992 |
| EP 593038 A                               | 20-04-1994          | US 5350424 A<br>AU 4897593 A<br>BR 9304227 A<br>CA 2108354 A<br>JP 6279246 A<br>MX 9306352 A<br>ZA 9307590 A | 27-09-1994<br>28-04-1994<br>19-04-1994<br>14-04-1994<br>04-10-1994<br>31-01-1995<br>03-05-1994 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Déma nternationale No

PCT/FR 99/00114

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/13 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                    | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X           | DE 195 27 121 A (HENKEL) 30 janvier 1997<br>voir page 5, ligne 6-10<br>voir page 5, ligne 37-38; revendications 1,5,7             | 1-5,7-10                      |
| X           | GB 2 188 948 A (L'OREAL) 14 octobre 1987<br>voir page 3, ligne 21-43<br>voir page 8, ligne 1-4; revendications 1,2; exemples 9-12 | 1-5,7-10                      |
| A           | EP 0 593 038 A (COMBE INC.) 20 avril 1994<br>voir revendications 1,7  | 1,8                           |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beyss, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demi Internationale No

PCT/FR 99/00114

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)  | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|--|--|
| DE 19527121 A                                   | 30-01-1997             | WO 9704739 A<br>EP 0840593 A   | 13-02-1997<br>13-05-1998   |
| GB 2188948 A                                    | 14-10-1987             | FR 2596985 A<br>BE 1004391 A<br>CA 1283862 A<br>CH 674460 A<br>DE 3712005 A<br>JP 62242609 A<br>US 5143518 A | 16-10-1987<br>17-11-1992<br>07-05-1991<br>15-06-1990<br>22-10-1987<br>23-10-1987<br>01-09-1992 |
| EP 593038 A                                     | 20-04-1994             | US 5350424 A<br>AU 4897593 A<br>BR 9304227 A<br>CA 2108354 A<br>JP 6279246 A<br>MX 9306352 A<br>ZA 9307590 A | 27-09-1994<br>28-04-1994<br>19-04-1994<br>14-04-1994<br>04-10-1994<br>31-01-1995<br>03-05-1994 |